

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 9 4 4 9 3

(43) 公開日 平成11年(1999)7月21日

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号	F I	
G 0 3 F	7/033		G 0 3 F	7/033
C 0 8 L	101/00		C 0 8 L	101/00
C 0 9 D	201/00		C 0 9 D	201/00
G 0 3 F	7/004	5 0 1	G 0 3 F	7/004 5 0 1
H 0 1 J	9/02		H 0 1 J	9/02 F
審査請求		未請求	請求項の数 3	F D
			(全 1 1 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平9-368722		(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成9年(1997)12月27日			大日本印刷株式会社
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			(72) 発明者	小坂 陽三
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大
				日本印刷株式会社内
			(72) 発明者	水野 克彦
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大
				日本印刷株式会社内
			(72) 発明者	木村 晋朗
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大
				日本印刷株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 米田 潤三 (外1名)
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性導体ペースト

(57) 【要約】

【課題】 高精細な電極パターンの形成が可能な感光性導体ペーストを提供する。

【解決手段】 少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有する感光性導体ペーストとし、上記ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の9～30重量%を占め、導電性粉体の量が固形分の60～90重量%を占め、ガラスフリットが固形分の1～10重量%を占め、かつ、上記ポリマーがアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものとした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有し、ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の 9～30 重量%を占め、導電性粉体が固形分の 60～90 重量%を占め、ガラスフリットが固形分の 1～10 重量%を占め、前記ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有することを特徴とした感光性導体ペースト。

【請求項 2】 前記ポリマーの分子量は 10,000～150,000 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性導体ペースト。

【請求項 3】 前記光重合開始剤はモルフォリン系光重合開始剤であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の感光性導体ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極パターンを高い精度で形成するための感光性導体ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）における電極等の微細なパターン形成は、より高い精度で、かつ、低い製造コストで実施可能なことが要求されている。

【0003】従来、PDP における電極パターンの形成は、導電性粉体を含有するパターン形成用ペーストを用いてスクリーン印刷やオフセット印刷等の印刷法により所定のパターンを形成し、乾燥後に焼成してパターン形成する印刷法等により行われていた。

【0004】上記の印刷法は、工程が簡略であり製造コストの低減が期待されるが、スクリーン印刷法ではスクリーン印刷版を構成するメッシュ材料の伸びによる印刷精度の限界があり、また、形成したパターンにメッシュ目が生じたりパターンのにじみが発生し、電極パターンのエッジ精度が低いという問題がある。また、オフセット印刷法では、印刷回数が進むにつれてパターン形成用ペーストが完全に基板に転写されずにブランケットに残るようになり、パターン精度の低下が生じる。したがって、ブランケットの交換を随時行いペーストのブランケット残りを防止してパターン精度を維持する必要がある、このため、作業が極めて煩雑であるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解消するために、導電性粉体を含有する感光性のペーストを使用し、塗布あるいは転写により基板上に感光性導体層を形成し、これを所定のフォトマスクを介して露光、現像した後、焼成して有機成分を除去することにより電極パターンを形成することが考えられている。

【0006】しかし、従来の感光性導体ペーストは、導

電性粉体等の固形分の分散性が悪く現像性が不十分であり、また、感度も不十分であり、形成した電極パターンのエッジ形状が悪く、精度の高い電極パターンの形成が困難であった。

【0007】本発明は、上述のような事情に鑑みてなされたものであり、高精細な電極パターンの形成が可能な感光性導体ペーストを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明は少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有し、ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の 9～30 重量%を占め、導電性粉体が固形分の 60～90 重量%を占め、ガラスフリットが固形分の 1～10 重量%を占め、前記ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するような構成とした。

【0009】また、本発明は上記ポリマーの分子量を 10,000～150,000 の範囲内とするような構成とした。

【0010】さらに、本発明は上記光重合開始剤をモルフォリン系光重合開始剤とするような構成とした。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】本発明の感光性導体ペーストは、少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有するものであり、上記のポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の 9～30 重量%を占め、導電性粉体が固形分の 60～90 重量%を占め、ガラスフリットが固形分の 1～10 重量%を占め、かつ、ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものである。

【0013】上記のポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の 9 重量%未満であると、感光性が不十分になり所定のパターン形成が困難となったり、導体ペーストの塗膜の形状保持性が低く、特に後述するような転写シートとした場合に、ロール状態での保存性、取扱性に問題を生じ、また、転写シートを所望の形状に切断（スリット）する場合に無機成分がごみとして発生して欠陥となりやすい。30 重量%を超えると、焼成により除去される有機成分が多くなり、電極の緻密性が悪くなり抵抗値が高くなったり、場合によっては断線を生じ好ましくない。また、上記の導電性粉体が固形分の 60 重量%未満であると、焼成により除去される有機成分が多くなり、電極の緻密性が悪くなり抵抗値が高くなったり、場合によっては断線を生じることがあり、導電性粉体が固形分の 90 重量%を超えると、感光性が不十分になり所定のパターン形成が困難となったり、導体ペーストの塗膜の形状保持性が低く、特に後述するような転写シートとした場合に、ロール状態での保存性、取

極性に問題を生じ、また、転写シートを所望の形状に切断（スリット）する場合に無機成分がごみとして発生して欠陥となりやすい。さらに、ガラスフリットが固形分の1重量%未満であると、焼成後の電極の基板との密着性、電極強度が低下し、10重量%を超えると、導体ペーストの保存安定性が悪くなったり、また、電極の抵抗値が高くなったりエッジ形状が悪くなり好ましくない。

【0014】次に、本発明の感光性導体ペーストを構成する各成分について説明する。

ポリマー

ポリマーとしては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化物を残存させることのないものであり、上述のようにアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものである。ポリマー中にアルコール性の水酸基とカルボキシル基が存在すると、感光性導体ペーストの分散性、現像性が極めて良好なものとなる。このようなポリマーにおけるアルコール性水酸基の含有量は、1～40モル%、好ましくは5～30モル%の範囲である。

【0015】また、ポリマーのガラス転移温度は20～90℃、好ましくは30～70℃の範囲、ポリマーの分子量は10,000～150,000、好ましくは30,000～150,000の範囲、ポリマーの酸価は60～200、好ましくは70～120の範囲である。ポリマーのガラス転移温度が20℃未満であると、基材との密着性が悪くなり、90℃を超えると、感光性導体ペーストの塗布面が悪くなり、転写シートの場合、転写性が悪いものとなる。ポリマーの分子量が10,000未満であると、感光性導体ペーストの塗膜の形状保持性が悪くなり、150,000を超えると、感光性導体ペーストの現像性が悪くなり、パターン形成が困難となり好ましくない。さらに、ポリマーの酸価が60未満であると、感光性導体ペーストの現像性が悪くなり、パターン形成が困難となり、200を超えると、感光性導体ペーストの塗布面が悪くなり、転写シートの場合、転写性が悪いものとなり、また、現像液に溶けやすくなり、パターン形成が困難となる。

【0016】本発明の感光性導体ペーストに使用するアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するポリマーとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-デシルア

リレート、*n*-デシルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、*N*-ビニル-2-ピロリドンの1種類以上と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の二量体（例えば、東亜合成（株）製M-5600）、コハク酸2-メタクリロイルオキシエチル、コハク酸2-アクリロイルオキシエチル、フタル酸2-メタクリロイルオキシエチル、フタル酸2-アクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-アクリロイルオキシエチル、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、これらの酸無水物等の1種以上と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸またはメタクリル酸にエチレングリコール系またはプロピレングリコール系を付加させたモノマー等のアルコール性水酸基含有モノマーの1種以上とからなるコポリマーが挙げられる。

【0017】また、上記のコポリマーにグリシジル基または水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させたポリマー等も挙げられ、特にグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物を付加（付加量3～20モル%）させたポリマーが好ましい。グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物を付加したポリマーの場合、付加時にアルコール性水酸基が生成されるので、上述の2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノマー成分を含有しなくてもよい。しかし、上記モノマー成分が含有される方が基材（樹脂フィルム、ガラス基板等）との密着性が高くなるので好ましい。

モノマー

本発明の感光性導体ペーストに用いるモノマーとしては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化物を残存させることのないものであり、多官能および単官能の反応性モノマーを挙げることができる。具体的には、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソボニルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレ

ト、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジアクリレート、ジアリルフマレート、1, 10-デカンジオールジメチルアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、および、上記のアクリレートをメタクリレートに変えたもの、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。本発明では、上記のモノマーを1種または2種以上の混合物として使用することができ、この場合、3~4官能のモノマーを主成分（モノマーの50重量%以上を占める）とすることが好ましい。また、水酸基を含有しているモノマーを使用することにより、感光性導体ペーストの現像性、光硬化性が極めて良好なものとなる。

光重合開始剤

本発明の感光性導体ペーストに用いる光重合開始剤としては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化物を残存させることのないものであり、具体的には、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス（ジメチルアミン）ベンゾフェノン、4, 4-ビス（ジエチルアミン）ベンゾフェノン、α-アミノ・アセトフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、β-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2, 6-ビス（p-アジドベンジリデン）シクロヘキサン、2, 6-ビス（p-アジドベンジリデン）-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-（o-メトキ

シカルボニル）オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-（o-エトキシカルボニル）オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-（o-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-（o-ベンゾイル）オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1、ナフタレンスルホンクロライド、キノリンスルホンクロライド、n-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組み合わせ等が挙げられ、これらを1種で、または、2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0018】本発明では、上記の光重合開始剤のなかで特にモルフォリン系の光重合開始剤が好ましい。モルフォリン系の光重合開始剤を使用することにより、感光性導体ペーストの感度が向上して硬化深度も大きくなり、かつ、現像時のサイドエッチが生じ難くなる。また、モルフォリン系の光重合開始剤にチオキサントン系、アミン系の光重合開始剤を添加してもよい。さらに、他の光重合開始剤と組み合わせて使用してもよい。

【0019】本発明において、ポリマー、モノマー、光重合開始剤の比率は、ポリマー40~70重量%、モノマー30~60重量%、光重合開始剤1~20重量%の範囲が好ましい。

導電性粉体

本発明の感光性導体ペーストに用いる導電性粉体としては、Au粉体、Ag粉体、Cu粉体、Ni粉体、Al粉体、Ag-Pd粉体等を挙げることができ、これらの導電性粉体の1種または2種以上を使用することができる。この導電性粉体の形状は、球状、板状、塊状、円錐状、棒状等の種々の形状であってよいが、凝集性がなく分散性が良好な球状の導電性粉体が好ましく、その平均粒径は0.05~10μm、より好ましくは0.1~5μmの範囲である。

ガラスフリット

本発明の感光性導体ペーストに用いるガラスフリットとしては、例えば、軟化温度が450~600℃であり、熱膨張係数 α_{300} が $60 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であるガラスフリットを使用することができ、ポリマーに対する耐性等から、PbO、ZnO、酸化アルカリを含まないピスマス系のガラスフリットを使用することが好ましい。ガラスフリットの軟化温度が600℃を超えると焼成温度を高くする必要があり、例えば、被パターン形成体の耐熱性が低い場合には焼成段階で熱変形を生

じることになり好ましくない。また、ガラスフリットの軟化温度が450℃未満では、焼成により有機成分が完全に分解、揮発して除去される前にガラスフリットが融着するため、空隙が生じやすくなり好ましくない。さらに、ガラスフリットの熱膨張係数 α_{300} が $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満、あるいは、 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、被パターン形成体の熱膨張係数との差が大きくなりすぎる場合があり、歪み等を生じることになり好ましくない。このようなガラスフリットの平均粒径は0.1~5 μm 、好ましくは0.1~2 μm の範囲であり、5 μm を超えると、露光時にハレーションが発生して電極パターンのエッジ形状が低下し好ましくない。

溶剤

本発明の感光性導体ペーストに使用する溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、 α -もしくは β -テルピネオール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジエチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキシルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等の酢酸エステル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、安息香酸メチル、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

他の成分

(1) 有機成分

本発明の感光性導体ペーストは、有機成分として焼成除去可能な熱可塑性樹脂を含有することができる。熱可塑性樹脂は、無機成分のバインダとして、また、転写性の向上を目的として含有させるものであり、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリ

レート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-デシルアクリレート、*n*-デシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、*N*-ビニル-2-ピロリドン等の1種以上からなるポリマーまたはコポリマー、エチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。

【0020】特に、上記のなかでメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの1種以上からなるポリマーまたはコポリマー、エチルセルロースが好ましい。

【0021】また、本発明の感光性導体ペーストには、添加剤として、増感剤、重合停止剤、連鎖移動剤、レベリング剤、分散剤、転写性付与剤、安定剤、消泡剤、増粘剤、沈殿防止剤、剥離剤等を必要に応じて含有することができる。

【0022】転写性付与剤は、本発明の感光性導体ペーストを用いて後述するような転写シートを形成した場合の転写性、ペーストの流動性を向上させることを目的として添加され、例えば、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-*n*-オクチルフタレート等のノルマルアルキルフタレート類、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-*n*-アルキルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールア

ジペート、ジ-2-エチルヘキシルアセテート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、アセチルトリー(2-エチルヘキシル)シトレート、アセチルトリー-n-ブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート等の脂肪族二塩基酸エステル類、ポリエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコール-ジ(2-エチルヘキソエート)、ポリグリコールエーテル等のグリコール誘導体、グリセロールトリアセテート、グリセロールジアセチルモノラウレート等のグリセリン誘導体、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等からなるポリエステル系、分子量300~3000の低分子量ポリエーテル、同低分子量ポリ- α -スチレン、同低分子量ポリスチレン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリー-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等の正リン酸エステル類、メチルアセチルリシノレート等のリシノール酸エステル類、ポリ-1,3-ブタンジオールアジペート、エポキシ化大豆油等のポリエステル・エポキシ化エステル類、グリセリントリアセテート、2-エチルヘキシルアセテート等の酢酸エステル類を挙げることができる。

【0023】また、分散剤、沈降防止剤は、無機粉体の分散性、沈降防止性の向上を目的とするものであり、例えば、アマイド系、リン酸エステル系、シリコーン系、ひまし油系、ひまし油エステル系、各種界面活性剤等が挙げられ、消泡剤としては、例えば、シリコーン系、アクリル系、各種界面活性剤等が挙げられ、剥離剤としては、例えば、シリコーン系、フッ素油系、パラフィン系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、ひまし油系、ワックス系、コンパウンドタイプ等が挙げられ、レベリング剤としては、例えば、フッ素系、シリコーン系、各種界面活性剤等が挙げられ、それぞれ適量添加することができる。

(2) 無機成分

本発明の感光性導体ペーストは、上記の導電性粉体、ガラスフリットの他に、無機成分として酸化アルミニウム、酸化硼素、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、炭酸カルシウム等の無機粉体を導電性粉体100重量部に対して10重量部以下の範囲で含有することができる。このような無機粉体は、平均粒径が0.005~10 μ mの範囲が好ましく、感光性導体ペーストのチクソ性を付与し、導電性粉体、ガラスフリットの沈降を抑制したり、また、骨材として焼成時のパターン流延防止の作用をなすものである。また、コント

ラストを向上させるために、無機粉体として耐火性の黒色顔料を含有させてもよい。黒色顔料としては、Co-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Fe-Mn-Al、Co-Ni-Cr-Fe、Co-Ni-Mn-Cr-Fe、Co-Ni-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si等が挙げられ、導電性粉体100重量部に対して3~20重量部の範囲で含有させることができる。

【0024】上述のような本発明の感光性導体ペーストを用いた電極形成は、感光性導体ペーストを基板上に直接塗布する方法、あるいは、後述する転写シートを用いて転写形成する方法により、基板上に感光性導体層を形成し、この感光性導体層を所定のフォトマスクを介して露光し現像した後、焼成によって有機成分を除去することにより行うことができる。

【0025】本発明の感光性導体ペーストの基板上への塗布は、スクリーン印刷、ダイレクトグラビアコーティング法、グラビアリバースコーティング法、リバースロールコーティング法、スライドダイコーティング法、スリットダイコーティング法、コンマコーティング法等の公知の塗布手段により行うことができる。基板上に直接形成する感光性導体層の厚みは、例えば、7~30 μ m、好ましくは10~20 μ mの範囲で設定することができる。

【0026】本発明の感光性導体ペーストを用いた転写シートの一例として、図1に示すような転写シートがある。図1に示される転写シート1はベースフィルム2と、このベースフィルム2上に剥離可能に設けられた転写層3と、さらに、転写層3上に剥離可能に設けられた保護フィルム4とを備えている。

【0027】転写層3は、ベースフィルム2上にダイレクトグラビアコーティング法、グラビアリバースコーティング法、リバースロールコーティング法、スリットリバースコーティング法、スライドダイコーティング法、スリットダイコーティング法、コンマコーティング法等の公知の塗布手段により本発明の感光性導体ペーストを塗布して形成する。転写層3の厚みは、例えば、7~30 μ m、好ましくは10~20 μ mの範囲で設定することができる。

【0028】上記の転写シート1を構成するベースフィルム2は、転写層3を形成するときの本発明の感光性導体ペーストに対して安定であり、また、柔軟性を有し、かつ、張力もしくは圧力で著しい変形を生じない材料を使用する。用いる材料としては、まず、樹脂フィルムを挙げることができる。樹脂フィルムの具体例としては、ポリエチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリメタクリル酸フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルブチラール

フィルム、ナイロンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリエーテルサルフォンフィルム、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-エチレンフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフィルム、ポリクロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、1, 4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、これらの樹脂材料にフィラーを配合したフィルム、これらの樹脂材料を用いたフィルムを1軸延伸もしくは2軸延伸したもの、これらの樹脂材料を用いて流れ方向より幅方向の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらの樹脂材料を用いて幅方向より流れ方向の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらのフィルムの中の同種または異種のフィルムを貼り合わせたもの、および、これらのフィルムに用いられる原料樹脂から選ばれる同種または異種の樹脂を共押し出しすることによって作成される複合フィルム等を挙げることができる。また、上記の樹脂フィルムに処理を施したもの、例えば、シリコン処理ポリエチレンテレフタレート、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート、シリコン処理ポリプロピレン、コロナ処理ポリプロピレン等を使用することができる。また、ベースフィルム2として金属箔や金属鋼帯を用いることもできる。このような金属箔や金属鋼帯の具体例として、銅箔、銅鋼帯、アルミニウム箔、アルミニウム鋼帯、SUS430、SUS301、SUS304、SUS420J2およびSUS631等のステンレス鋼帯、ベリリウム鋼帯等を挙げることができる。さらに、上述の金属箔あるいは金属鋼帯を上記の樹脂フィルムに貼り合わせたものを使用することもできる。上記のようなベースフィルム2の厚みは、4~400 μ m、好ましくは10~100 μ mの範囲で設定することができる。

【0029】また、上記の転写シート1を構成する保護フィルム4は、柔軟で、張力もしくは圧力で著しい変形を生じない材料を使用することができる。具体的には、ポリエチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリメタクリル酸フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルブチラールフィルム、ナイロンフィルム、ポリエーテルエーテルケ*

感光性導体ペーストの組成

・ポリマー

*トンフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリエーテルサルフォンフィルム、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-エチレンフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフィルム、ポリクロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、これらの樹脂材料にフィラーを配合したフィルム、これらの樹脂材料を用いたフィルムを1軸延伸もしくは2軸延伸したもの、これらの樹脂材料を用いて流れ方向より幅方向の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらの樹脂材料を用いて幅方向より流れ方向の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらのフィルムの中の同種または異種のフィルムを貼り合わせたもの、および、これらのフィルムに用いられる原料樹脂から選ばれる同種または異種の樹脂を共押し出しすることによって作成される複合フィルム等を挙げることができる。これらのフィルムの中で、特に2軸延伸ポリエステルフィルムを使用することが好ましい。また、上記の樹脂フィルムに処理を施したもの、例えば、シリコン処理ポリエチレンテレフタレート、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート、メラミン処理ポリエチレンテレフタレート、シリコン処理ポリプロピレン、コロナ処理ポリプロピレン、シリコン処理ポリエチレン、コロナ処理ポリエチレン等を使用することができる。上記のような保護フィルム4の厚みは、4~400 μ m、好ましくは6~100 μ mの範囲で設定することができる。

【0030】このような転写シート1は、シート状、長尺状のいずれであってもよく、長尺状の場合はコアに巻き回したロール形状とすることができる。使用するコアは、ごみ発生、紙粉発生を防止するためにABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ベークライト等で成形されたコア、樹脂含浸紙管等が好ましい。

【0031】

【実施例】次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

(試料1) 感光性導体ペーストとして、下記組成の試料1を調製した。感光性導体ペーストの固形分中に占めるポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量(重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリットの量(重量%)を下記の表1に示した。

【0032】

13

14

n-ブチルメタクリレート(60mol%) / 2-ヒドロキシプロピル
メタクリレート(10mol%) / メタクリル酸(30mol%) からなる共重合体
にグリシジルメタクリレートを10モル%付加したポリマー
(分子量=6万、 $T_g=50^\circ\text{C}$ 、酸価=90)

- ・モノマー ... 12重量部
ペンタエリスリトールトリ/テトラアクリレート
- ・光重合開始剤(モルフォリン系) ... 1重量部
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) 製イルガキュア369
- ・導電性粉体 ... 95重量部
銀粉(球形状、平均粒径 $1\mu\text{m}$)
- ・ガラスフリット ... 5重量部
(主成分: Bi_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 (無アルカリ)
軟化点 500°C 、平均粒径 $1\mu\text{m}$)
- ・溶剤 ... 23重量部
3-メトキシブチルアセテート

(試料2~5) また、感光性導体ペーストの固形分中に
占めるポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量
(重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリッ
トの量(重量%)を下記の表1のように設定した他は、
上記の試料1と同様の材料を用いて感光性導体ペースト
(試料2~5)を調製した。

(試料6) また、ポリマーとして下記のポリマーを使用
した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペー
スト(試料6)を調製した。

【0033】・ポリマー
n-ブチルメタクリレート(60mol%) / 2-ヒドロキシエ
チル
メタクリレート(15mol%) / メタクリル酸共重合体(25mol
%)

(分子量=8万、 $T_g=42^\circ\text{C}$ 、酸価=115)
(比較試料1~6) 感光性導体ペーストの固形分中に占
めるポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量
(重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリッ
トの量(重量%)を下記の表1のように設定した他は、
上記の試料1と同様の材料を用いて感光性導体ペースト
(比較試料1~6)を調製した。

(比較試料7) ポリマーとしてアルコール性水酸基を含
有しない下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1
と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料7)を調
製した。

【0034】・ポリマー
n-ブチルメタクリレート(65mol%) / エチルメタクリ
レート(10mol%)
/ メタクリル酸共重合体(25mol%)
(分子量=6万、 $T_g=38^\circ\text{C}$)

(比較試料8) ポリマーとしてガラス転移温度 T_g の高
い下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1と同様
の組成の感光性導体ペースト(比較試料8)を調製し
た。

【0035】・ポリマー

メチルメタクリレート(70mol%) / メタクリル酸共重合体
(20mol%) /
メタクリル酸共重合体(グリシジルメタクリレート付
加)(10mol%)

(分子量=6万、 $T_g=120^\circ\text{C}$)
(比較試料9) ガラスフリットとして平均粒径 $8\mu\text{m}$ の
同組成のガラスフリットを使用した他は、上記の試料1
と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料9)を調
製した。

(比較試料10) 光重合開始剤としてベンゾフェノン系
のイルガキュア651(チバ・スペシャルティ・ケミカ
ルズ(株) 製)を使用した他は、上記の試料1と同様の
組成の感光性導体ペーストを調製した。

(比較試料11) ポリマーの分子量を20万とした他
は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト
(比較試料11)を調製した。

(比較試料12) ポリマーとして下記のポリマーを使用
した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペー
スト(比較試料12)を調製した。

【0036】・ポリマー
2-エチルヘキシルアクリレート(60mol%) / 2-ヒドロ
キシ
メタクリレート(15mol%) / アクリル酸共重合体(25mol%)
(分子量=6万、 $T_g=5^\circ\text{C}$ 、酸価=108)

40 上述のように調製した感光性導体ペースト(試料1~
6、比較試料1~12)について、分散性、現像性、エ
ッジ形状、密着性を下記の方法により評価し、結果を下
記の表1に示した。

【0037】分散性の評価方法

ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株) 製ル
ミラーT-60)上に感光性導体ペーストをブレードコ
ート法により塗布し乾燥(100°C 、2分間)して厚み
 $15\mu\text{m}$ の転写層を形成し、この転写層の表面光沢度を
グロスメーター(日本電色工業(株) 製VGS-100
/DP)で測定し、ペーストの分散性による転写層の表

50

面性を、表面光沢度を指標として用いて下記の基準で評価した。

*【0038】

*

(評価基準) ○：表面光沢度が70を超え、分散性が良好

△：表面光沢度が50～70であり、分散性はやや悪い

×：表面光沢度が50未満であり、分散性が悪い

現像性の評価方法

上記の分散性の評価で形成した転写シートを、60℃に加温したガラス基板上にオートカットラミネータを用いて80℃の熱ロールで圧着して感光性導体層を転写形成し、この感光性導体層を電極のネガパターンマスク（開口部線幅90μm）を介して紫外線（光源：超高圧水銀※

※ランプ）を照射（700mJ/cm²）して転写層を露光し、その後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像したときの、マージンを下記式から算出し、下記の基準で評価した。

【0039】マージン＝露光部が流れる時間／未露光部が現像される時間

(評価基準) ○：マージンが1.4倍を超え、現像性が良好

△：マージンが1.0～1.4倍であり、現像性がやや悪い

×：マージンが1.0倍未満であり、現像性が悪い

エッジ形状の評価方法

上記の現像性の評価で作成した現像後のパターンのエッジ★

★ジ形状を目視により観察して下記の基準で評価した。

【0040】

(評価基準) ○：エッジ形状が良好

△：10μm程度の突起が存在し、エッジ形状がやや悪い

×：20μm程度の突起が存在し、エッジ形状は悪い

密着性の評価方法

ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製ルミラーT-60）上に感光性導体ペーストをブレードコート法により塗布し乾燥（100℃、2分間）して厚み15μmの転写層を形成し、シリコン処理ポリエチレン☆

☆テレフタレートフィルム（東セロ（株）製O3-25-C）をラミネートして1週間後にシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

【0041】

(評価基準) ○：シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離時に、ポリエチレンテレフタレートフィルムと転写層の浮きがない

△：シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離時に、ポリエチレンテレフタレートフィルムと転写層に一部浮きが生じた

×：シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離時に、転写層がシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムに取られた

【0042】

【表1】

表 1

感光性導電体 ペースト	固形分中の含有量 (重量%)			ポリマー中の 水酸基の有無	分散性	現像性	エッジ形状	密着性
	有機成分 *	導電性粉体	ガラスフリット					
試料 1	21	75	4	有り	○	○	○	○
試料 2	28	68	4	有り	○	○	○	○
試料 3	13	83	4	有り	○	○	○	○
試料 4	30	60	10	有り	○	○	○	○
試料 5	9	90	1	有り	○	○	○	○
試料 6	21	75	4	有り	○	○	○	○
比較試料 1	35	60	5	有り	○	○	○	○
比較試料 2	5	92	3	有り	×	×	×	△
比較試料 3	40	50	10	有り	○	○	○	△
比較試料 4	7	92	1	有り	○	×	×	△
比較試料 5	17	70	13	有り	○	○	△	○
比較試料 6	25	75	0	有り	○	○	○	○
比較試料 7	21	75	4	なし	△	△	△	×
比較試料 8	21	75	4	なし	△	×	○	△
比較試料 9	21	75	4	有り	○	○	×	○
比較試料 10	21	75	4	有り	○	パターン形成不可	○	○
比較試料 11	21	75	4	有り	○	パターン形成不可	- -	△
比較試料 12	21	75	4	有り	○	パターン形成不可	- -	×

*有機成分=ポリマー+モノマー+光重合開始剤

表 1 に示されるように、試料 1～6 の感光性導電ペーストは、分散性および現像性に優れたものであり、これらの感光性導電ペーストを用いて形成した感光性導電層を所定のフォトマスクを介して露光、現像して得たパターンはエッジ形状がシャープで密着性に優れ、高精度の電極パターンの形成が可能であることが確認された。

【0043】これに対して、比較試料 2、4、5、7 の感光性導電ペーストは、分散性、現像性、エッジ形状、密着性の少なくとも 1 つが悪く、高精度の電極パターンの形成が困難であった。さらに、比較試料 5 の感光性導電ペーストは、保存安定性が悪いものであった。

【0044】また、比較試料 1、3、6 の感光性導電ペーストは、分散性、現像性、エッジ形状、密着性が良好であるものの、有機成分が多いため、形成した電極パターンに断線が多発し、実用に供し得ないものであった。さらに、比較試料 6 の感光性導電ペーストは、ガラスフリットを含有していないため、焼成後の電極パターン強度が低いものであった。

【0045】比較試料 8～10 の感光性導電ペーストは、分散性、現像性、エッジ形状、密着性のいずれかにやや問題があり、電極パターンの精度が低いものとなる。

【0046】また、比較試料 11 の感光性導電ペーストは、転写性、現像性が悪く、高精度の電極パターンの形成が困難であった。

【0047】さらに、比較試料 12 の感光性導電ペース

トは、密着性、転写性が悪く、高精度の電極パターンの形成が困難であった。

【0048】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば感光性導電ペーストを、少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有し、上記ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の 9～30 重量%を占め、導電性粉体の量が固形分の 60～90 重量%を占め、ガラスフリットが固形分の 1～10 重量%を占め、かつ、上記ポリマーがアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものとするので、この感光性導電ペーストは分散性が極めて良好で現像性に優れたものであり、基板上に本発明の感光性導電ペーストを用いて形成した感光性導電層を所定のフォトマスクを介して露光、現像し焼成することにより、エッジ形状がシャープな電極パターンを高い精度で形成することができる。

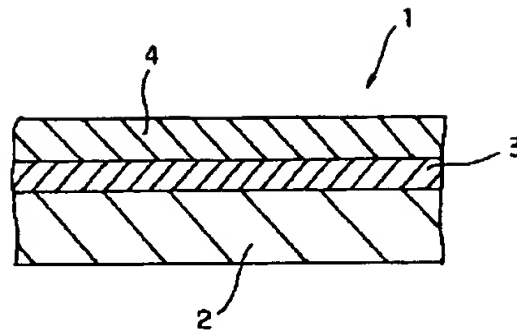
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の感光性導電ペーストを用いて形成した転写シートの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1…転写シート
- 2…ベースフィルム
- 3…転写層
- 4…保護フィルム

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H 0 1 J 11/02

識別記号

F I
H 0 1 J 11/02

B

(72)発明者 武田 利彦
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 各務 壽員
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内